Ueber

p-Aminooxydiphenylamine.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Karl Jüngel
aus Telz (Mark).

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

Tag der Promotion: 12. August 1908.

293

Referenten:

Prof. Dr. **Gabriel.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Druck von Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstrasse 29.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533915_0085

Einleitung.

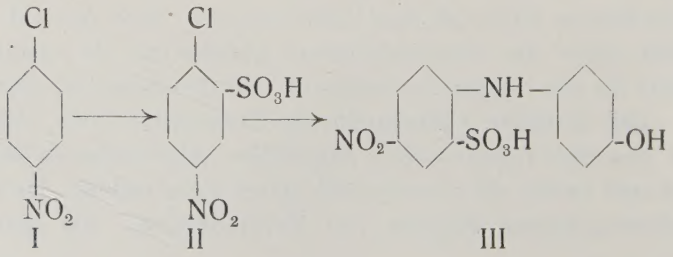
Mehr als drei Jahrzehnte sind nun bereits verflossen, seit Croissant und Bretonnière die Schwefelfarbstoffe entdeckten, und noch immer ist dieser jüngste Spross der Teerfarbenindustrie in vollster Entwicklung begriffen. Das ursprüngliche Verfahren bestand darin, verschiedene Stoffe, wie Glycerin, Kleie, Stroh, Sägemehl usw. mit Schwefel und Alkalien zu erhitzen, wobei gelbbraune Farbstoffe entstanden, die Cachou de Laval genannt wurden. Die Bedeutung dieser Entdeckung war damals durchaus nicht unterschätzt worden, wurde doch sogar von einer Seite die Vermutung ausgesprochen, dass diese neue Farbstoffklasse in kurzer Zeit alle bis dahin im Gebrauch befindlichen verdrängen würde. Merkwürdigerweise sind jedoch seit der Entdeckung 20 Jahre verstrichen, ohne dass bemerkenswerte Verbesserungen eingeführt wurden. Erst im Jahre 1893 erzielte Vidal wesentliche Fortschritte dadurch, dass er verschiedene aromatische Verbindungen, wie mehrwertige Phenole, Chinon, p-Amino- und Diaminophenol der Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium unterwarf. Besonders das p-Aminophenol lieferte hierbei einen recht brauchbaren Farbstoff, das Vidalschwarz. Nach Ansicht von Vidal sollte das Schwefelnatrium gleichzeitig als Lösungsmittel für die organische Substanz und den Schwefel dienen.

Die deutsche Farbenindustrie bemächtigte sich alsbald der von dem französischen Apotheker aufgefundenen Reaktion und prüfte sie systematisch unter Verwendung der verschiedenartigsten Klassen von Verbindungen. Als hervor-

ragend geeignet haben sich hierbei die Diphenylaminderivate erwiesen. Neben wertvollen schwarzen Farbstoffen werden namentlich blaue aus ihnen erhalten, deren Echtheit der des Indigos gleichkommt. So liefert das Dinitrooxydiphenylamin je nach den Bedingungen Immedialschwarz oder Immedialblau. Aus p-Amino- und Monoäthylamino-o-Tolyl-p′-oxyphenylamin entsteht das Immedialindon, aus p-Dimethylamino-p′-oxydiphenylamin das Immedialreinblau. Auch aus pp′-Dioxy- und besonders aus p-Amino-p′-oxydiphenylamin werden beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden bei nicht zu hoher Temperatur blaue Farbstoffe von schöner Nuance und hervorragender Echtheit erhalten.

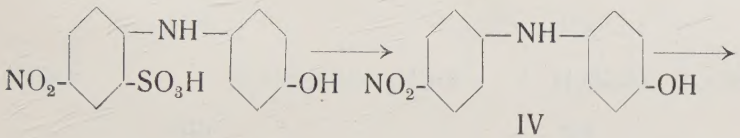
Ausser für die Gewinnung von Schwefelfarbstoffen haben einzelne Diphenylaminderivate wie das p-Amino-, das p-p′-Diamino-, das p-Amino-p′-oxydiphenylamin und ähnliche eine Bedeutung für die Herstellung von schwarzen Farbstoffen durch Oxydation auf der Faser. Auch für das Färben von Pelzen, Haaren, Federn und dergleichen ist die letztgenannte Verbindung verwendbar.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. F. Ullmann habe ich versucht, eine einfache Darstellungsmethode von Aminooxydiphenylamin aus technisch leicht zugänglichen Materialien auszuarbeiten. Im ersten Teil der Arbeit ging ich aus von p-Chlornitrobenzol (I), studierte die Sulfierung dieser Verbindung genau, und kondensierte die so dargestellte Chlornitrobenzolsulfosäure (II) mit p-Aminophenol durch Kochen in wässriger Lösung zu Nitrooxydiphenylaminsulfosäure (III).

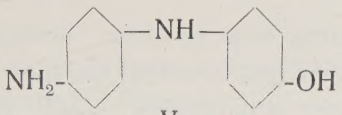


I II III

Diese Nitrooxydiphenylaminsulfosäure besitzt nun, wie ich gefunden habe, die Eigenschaft, beim Erwärmen mit Mineralsäuren ausserordentlich leicht die Sulfogruppe abzuspalten und in Nitrooxydiphenylamin überzugehen (IV). Letzteres wurde der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser unterworfen und so schliesslich das Aminooxydiphenylamin (V) mit einer Ausbeute von 65 % erhalten.

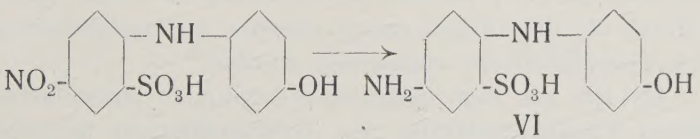


IV

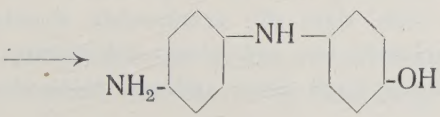


V

Da nun das Aminooxydiphenylamin ein ausserordentlich oxydabler Körper ist, so versuchte ich einen anderen Weg. Die oben erwähnte Nitrooxydiphenylaminsulfosäure lässt sich ausserordentlich glatt mit Zink oder Eisen reduzieren, und die so dargestellte Aminooxydiphenylaminsulfosäure (VI) spaltet mit ähnlicher Leichtigkeit wie die entsprechende Nitroverbindung die Sulfogruppe ab. Es entsteht hierbei p-Amino-p'-oxydiphenylamin in fast quantitativer Ausbeute.

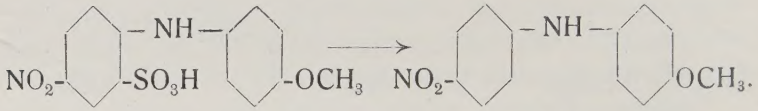


VI



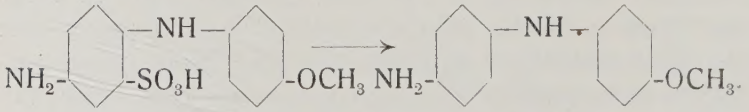
Auf die gleiche Art und Weise lässt sich die Chlornitrobenzolsufosäure mit p-Anisidin kondensieren.

Die so gewonnene Nitromethoxydiphenylaminsulfosäure (VII) gibt beim Kochen mit Salzsäure Nitromethoxydiphenylamin (VIII), das sich als identisch erwies mit dem Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat auf Nitrooxydiphenylamin.



VII VIII

Durch Reduktion wurden hieraus die entsprechenden Aminoverbindungen dargestellt. Auch lässt sich wieder die Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure (IX) in das Aminomethoxydiphenylamin (X) überführen.

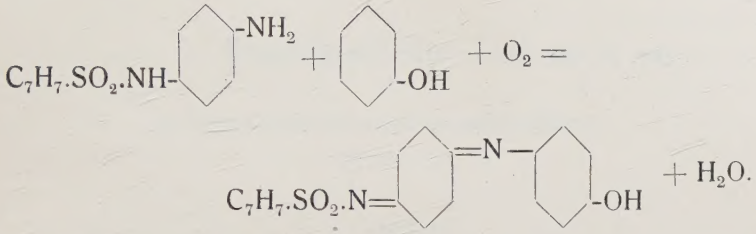


IX X

Die Kondensation mit Chlornitrobenzolsulfosäure gelang auch, als das p-Anisidin durch o-Anisidin ersetzt wurde, wodurch die den obigen entsprechenden orthosubstituierten Diphenylaminderivate zugänglich wurden.

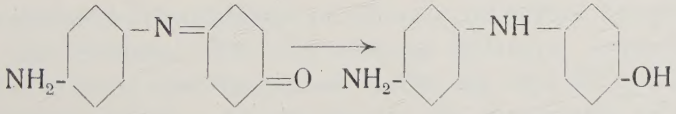
Als ich aus dem p-Amino-p'-oxydiphenylamin behufs näherer Charakterisierung das Toluolsulfderivat herstellen wollte, zeigte es sich, dass die erwünschte Kondensation ausserordentlich schlecht vor sich ging. Ich suchte deshalb zu dieser Verbindung nach einer anderen Methode zu ge-

langen. Zu diesem Zwecke benutzte ich die in der Technik öfters angewandte Indaminsynthese. Ich oxydierte Toluolsulf-p-phenylendiamin und Phenol zusammen zu einem Indophenol:



Dieses Indophenol wurde in sehr guter Ausbeute erhalten, kristallisierte in schönen roten Nadeln und erwies sich als ausserordentlich beständig. Bei der Reduktion lieferte es das gesuchte Toluolsulfaminooxydiphenylamin.

Hieran anschliessend studierte ich die Entstehung des einfachen Aminooxydiphenylamins nach derselben Methode, unter Benutzung von Phenylendiamin. Es zeigte sich, dass die Oxydation von p-Phenylendiamin mit Phenol unter Verwendung von Hypochlorit als Oxydationsmittel relativ gute Ausbeuten liefert, wenn man geringe Mengen von Kupfer als Katalysator hinzufügt. Hierbei entsteht zunächst ein blaues ausserordentlich zersetzliches Indophenol, das mittels Schwefelnatrium zu Aminooxydiphenylamin reduziert wird.



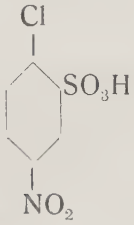
Die geschilderten Verfahren dürften für die Darstellung von Aminooxydiphenylamin zweckmässiger sein und bei grö-

sserer Einfachheit ein reineres Produkt in besserer Ausbeute liefern als die von Schneider[1] angegebene Methode, wonach Phenylendiamin und Hydrochinon bei Gegenwart wasserentziehender Mittel im Einschmelzrohr erhitzt werden.

1. Ber. 32, 689.

Experimenteller Teil.

p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure.



Die Sulfierung von p-Nitrochlorbenzol wurde zuerst von Claus und Mann[1] und fast gleichzeitig von P. Fischer[2] ausgeführt. Erstere erhitzten das Ausgangsmaterial mit der sechsfachen Menge einer 10—12 % Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure auf 120—130° im Oelbad, letzterer liess die Reaktion bei derselben Temperatur im Einschlussrohr vor sich gehen. In beiden Fällen wurde durch Neutralisation mit Bariumkarbonat zunächst das Bariumsalz und hieraus durch Zerlegen mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Sulfosäure hergestellt.

Bei meinen Versuchen fand ich, dass das Arbeiten im Einschlussrohr unnötig, dass es dagegen zweckmässig ist, mit stärkerer Schwefelsäure im Oelbade auf höhere Temperatur zu erhitzen. Zur Verwendung gelangte rauchende Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,890, die also 20 % freies Anhydrid enthielt. Als günstig für die Einwirkung erwies sich eine Temperatur von 150—160°. — Auch in Gegenwart

1. Ann. (1891) **265**, 88.
2. Ber. (1891) 24, 3194.

von Quecksilber wurde sulfiert, wobei jedoch eine Beeinflussung der Reaktion nicht zu bemerken war.

Zunächst wurde das Kalziumsalz in folgender Weise hergestellt:

15 g p-Chlornitrobenzol wurden mit 75 g (41 ccm) 20-$^0/_0$iger rauchender Schwefelsäure auf 150—60° erhitzt. Es entstand eine gelbbraune Lösung, die sich bald dunkler färbte. Nach $1^3/_4$ Stunde wurde das dunkelrotbraune Sulfierungsgemisch erkalten gelassen, auf $1^1/_2$ kg Eis gegossen und mit 80 g gemahlenem Marmor versetzt. Da das Kalziumsalz in Wasser äusserst leicht löslich ist, wurde seine Lösung, nachdem der entstandene Gyps abfiltriert worden war, direkt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Hierbei blieben 27 g eines nach dem Pulverisieren schwach grau gefärbten Produktes zurück. Theoretisch beträgt die Ausbeute 33 g $(C_6H_3 . Cl . NO_2 . SO_3)_2 Ca + 8 H_2O$.

In einem zweiten Versuch wurden dieselben Mengen unter Zusatz eines Quecksilbersalzes während 1 Stunde auf 150—60° erhitzt und nach dem Erkalten in $^1/_2$l Wasser gegossen. Die weitere Verarbeitung war die gleiche und ergab dasselbe Resultat.

Das so hergestellte Kalziumsalz enthält stets noch Gyps und lässt sich in keiner bequemen Weise reinigen. Auch ist das Abdampfen der grossen Flüssigkeitsmengen lästig, so dass die ganze Methode nicht empfehlenswert erscheint. Leichter lässt sich das Kaliumsalz herstellen.

23,7 g Chlornitrobenzol wurden mit 32 ccm 20 $^0/_0$iger rauchender Schwefelsäure 1 Stunde auf 155° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in 200 ccm gesättigte Chlorkaliumlösung gegossen, wobei sich das chlornitrobenzolsulfosaure Kalium als stark rötlich gefärbter Kristallbrei quantitativ (42 g) abschied. Jedoch ist hier eine Beimengung von Chlorkalium nicht zu vermeiden.

Diese Uebelstände werden umgangen durch direkte Darstellung der freien Sulfosäure.

Schon Fischer hatte die Beobachtung gemacht, dass beim Verdünnen des Sulfierungsgemisches mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser sich Kristalle der freien Sulfosäure abscheiden, die sowohl in konzentrierterer als in verdünnterer Säure leicht löslich sind. Es lag daher die Frage nahe, ob diese Tatsache sich vielleicht nach Herstellung der günstigsten Bedingungen für die Darstellung der freien Säure verwerten lässt. In der Tat fand ich, dass dies möglich ist und sogar eine Ausbeute von 90 % resultiert. Von einer Reihe von Versuchen seien die beiden folgenden angeführt.

23,7 g Chlornitrobenzol wurden mit 38 ccm rauchender Schwefelsäure (20 % SO_3) $^3/_4$ Stunde auf 150—60° erhitzt und nach dem Erkalten in 130 ccm Wasser gegossen. Der dabei abgeschiedene Kristallbrei wurde auf einem Platinkonus abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, bis die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit farblos hindurchlief und mit Chlorbariumlösung keinen Niederschlag mehr gab. Die nach dem Trocknen im Dampfschrank fast farblose Sulfosäure wog 32 g (78 % der Theorie). Das Filtrat wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert und eingedampft. Es ergaben sich noch 7 g Bariumsalz, 6,3 g freier Säure entsprechend. Gesamtausbeute: 38,3 g (93 % d. T.).

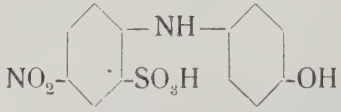
315 g Chlornitrobenzol wurden mit 40 ccm 20 %-iger rauchender Schwefelsäure $6^1/_2$ Stunden auf 160° erhitzt und nach völligem Erkalten in 950 ccm Eiswasser gegossen. Nachdem sich das Gemisch abgekühlt hatte, wurde der reichlich entstandene Niederschlag abgenutscht, gepresst und mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

Die so dargestellte Sulfosäure enthält stets noch geringe Mengen von nicht sulfiertem Ausgangsmaterial, selbst wenn sich auch ein Tropfen des Sulfierungsgemisches in Wasser oder verdünntem Alkali völlig löste und die Sulfierung demnach beendet erschien. Zur Reinigung wurde die Säure mit wenig Wasser erwärmt und die dunkelbraune Lösung der

Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Chlornitrobenzol leicht überging. Beim Rühren des erkaltenden Destillationsrückstandes trat eine reichliche Kristallabscheidung ein, die durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure noch vervollständigt wurde. Das im Dampfschrank getrocknete, schwach grau gefärbte Produkt wog 491 g (90 %). Die Menge des zurückgewonnenen Chlornitrobenzols betrug 1,2 g.

Die bei 80—90° getrocknete Säure enthält noch 2 Moleküle Wasser. Da die Säure beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmilzt und es nur äusserst schwer entlässt, so fällt die Wasserbestimmung stets etwas zu niedrig aus. So gaben 1,9911 g Subst. bei 10stündigem Erhitzen auf 130°: 0,2432 g H_2O ab, entsprechend 12,2 % während für $C_6H_3 . Cl . NO_2 . SO_3H + 2H_2O$ 13,1 % berechnet wurden. — In Wasser ist die Chlornitrobenzolsulfosäure äusserst leicht, in Aceton und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol weniger und in Aether kaum löslich.

p-Nitro-p'-oxydiphenylamin-o-sulfosäure.



Die Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosaurem Natrium mit p-Aminophenol gelingt nach verschiedenen Patenten der Höchster Farbwerke, wenn man beide Komponenten in wässriger Lösung unter Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels, wie Natriumacetat, erhitzt. Die Angaben der einzelnen Patente differieren etwas. So soll nach dem D. R. P. 109 352 die Kondensation bereits bei 6—8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgen, während nach D. R. P. 111 891 im geschlossenen Gefäss auf 120° und nach D. R. P. 114 265 auf 140—50° erhitzt werden soll.

Ich habe nun diese Kondensation in der Weise ausgeführt, dass ich die chlornitrobenzolsulfosauren Salze mit salzsaurem p-Aminophenol längere Zeit in wässriger Lösung unter Zusatz von Erdalkalikarbonaten kochte. Zur Verwendung gelangten das Natrium-, Kalium-, Kalzium- und Bariumsalz und als salzsäurebindende Mittel Kalzium- und Bariumkarbonat, die natürlich nur dann genügend zur Wirkung gelangen können, wenn sie durch tüchtiges Sieden der Reaktionsflüssigkeit aufgewirbelt werden. Pottasche erwies sich als Kondensationsmittel nicht geeignet. Wahrscheinlich wird wegen der zu stark basischen Eigenschaften in diesem Falle in der Nitrochlorbenzolsulfosäure das Chlor grossenteils durch Hydroxyl ersetzt.

Anfangs wurde die Kondensation im Kohlensäurestrom vorgenommen, um die oxydierende Einwirkung der Luft auf das p-Aminophenol zu verhindern. Spätere Versuche ergaben jedoch, dass dies unnötig ist. Bei 5—6stündigem Kochen erfolgt die Umsetzung zu etwa 60 %, während bei 20—24stündigem Kochen in den günstigsten Fällen über 90 % der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Für die Darstellung der Nitrooxydiphenylaminsulfosäure ist am günstigsten das Barium- und demnächst das Kaliumsalz; weniger empfehlenswert ist wegen der geringen Kristallisationsfähigkeit das Natrium- und noch viel weniger das in Wasser äusserst leicht lösliche Kalziumsalz. Als erstes wurde das Natriumsalz in folgender Weise hergestellt.

43 g Chlornitrobenzolsulfosaures Natrium (techn. Produkt von 88 %) wurden mit 22 g salzsaurem p-Aminophenol und 30 g Kalziumkarbonat in 400 ccm Wasser gegen 20 Stunden in einem Kolben von Jenenser Glas unter Rückfluss gekocht, wobei ein langsamer Kohlensäurestrom hindurchgeleitet wurde. Die anfangs nur schwach bräunlich gefärbte Lösung nahm im Verlauf der Kondensation eine intensiv dunkelrotbraune Farbe an. Da aus dem Reaktionsgemisch nach dem Erkalten nichts auskristallisierte, wurde vom über-

schüssigen Kalziumkarbonat abfiltriert, mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 500 ccm betrug und mit 120 g Kochsalz versetzt. Das ausgeschiedene dunkelrotbraune Salz wurde abgesogen, etwas mit kaltem Wasser gewaschen, auf porösem Ton und schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet. Die Abscheidung war quantitativ erfolgt (ca. 50 g), jedoch enthielt das Produkt ziemlich viel Kochsalz. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurde ein gelbrotes, aus Alkohol ein gelbes, aus Aceton, in dem es schon in der Kälte leicht löslich ist, ein etwas dunkleres Produkt erhalten.

Zur Herstellung des Kalziumsalzes wurden 25 g chlornitrobenzolsulfosaures Kalzium mit 12 g salzsaurem p-Aminophenol, 20 g Kalziumkarbonat und 350 ccm Wasser 20 Stunden im Kohlensäurestrom gekocht. Da aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren nichts auskristallisierte, selbst als stark konzentriert worden war, so wurde die Verbindung mit Chlorkalzium ausgesalzen. Das so erhaltene Produkt (15 g = 59 %) ist rein gelb gefärbt. In Aethylalkohol ist es weniger als in Wasser, noch weniger ist es in Methylalkohol löslich. Aceton löst ziemlich leicht, Ligroin nicht.

Um den Rest des Kondensationsproduktes zu gewinnen, wurde die dunkelrotbraun gefärbte Mutterlauge der Reduktion unterworfen. Zu dem Zweck wurde mit Wasser verdünnt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Darauf wurde vom Zinkhydoxyd abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Aminooxydiphenylaminsulfosäure in Form grauer Flocken ausschied (5 g entsprechend 5,9 g Kalziumsalz) Ausbeute: 21,9 g (80 %).

Die Darstellung des Kaliumsalzes ist insofern empfehlenswerter als die der beiden vorhergehenden, als es nach Trennung der heissen Reaktionsflüssigkeit vom unverbrauchten Kalziumkarbonat grösstenteils von selbst auskristallisiert.

41,1 g Chlornitrobenzolsulfosäure wurden mit 10,6 g Pottasche in 280 ccm Wasser gelöst. Nach beendeter Neutralisation wurde mit 21,8 g salzsaurem p-Aminophenol und 25 g Kalziumkarbonat 23 Stunden im Kohlensäure-Strom gekocht. Beim Filtrieren durch einen vorgewärmten Trichter schieden sich bereits in diesem Kristalle ab. Das rotbraune Filtrat liess nach Eiskühlung einen starken Kristallbrei ausfallen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit 25 ccm kaltem Wasser blieb ein dunkelbraunes Produkt zurück (31,4 g = 60 % der Theorie). Das Kalziumkarbonat und das Filter wurden mit der erhitzten Mutterlauge und danach mit 50 ccm heissem Wasser ausgewaschen. Nach Konzentration auf die Hälfte kristallisierten 7,1 g eines rotbraunen Produktes aus. Durch Fällen mit Chlorkalium wurden aus dem Filtrat noch 8,9 g eines schwarzbraunen Salzes erhalten, so dass sich die Gesamtausbeute auf 47,4 g (91 %) belief.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurde ein schön hellrot gefärbtes Präparat erhalten. Das reine Kaliumsalz ist in heissem Wasser leicht mit rotgelber Farbe löslich; beim Erkalten kristallisiert es in Form roter Nädelchen aus. In Eisessig ist es leicht, in Alkohol und Aceton etwas, mit gelber Farbe, in Aether kaum löslich. Versetzt man die stark verdünnte wässrige Lösung, die rein gelb gefärbt ist, mit Alkali, so schlägt die Farbe sofort in rotbraun um.

0,2897 g Subst.: 0,0719 g K_2SO_4.

Für $C_{12}H_9O_6N_2SK$:

Ber.: K 11,25.

Gef.: K 11,15.

Zwecks Gewinnung des Bariumsalzes wurden 25,1 g Chlornitrobenzolsulfosäure mit 14,5 g p-Aminophenolchlorhydrat, 49 g Bariumkarbonat und 200 ccm Wasser 20 Stunden im Kohlensäure-Strom gekocht. Unmittelbar nach

dem Filtrieren kristallisierten 28 g (80 % d. T.) eines gelbbraunen Produktes aus. Der Rest wurde durch mehrmaliges Konzentrieren gewonnen. Da sich der Reinheitsgrad dieser Mutterlaugenprodukte jedoch schwer bestimmen lässt, habe ich sie sämtlich vereinigt und der Reduktion unterworfen. Zu dem Zweck wurden sie samt dem bei der Reaktion entstandenen Chlorbarium in 200 ccm Wasser gelöst und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Danach wurde mit Natriumsulfit versetzt und in konzentrierte Salzsäure einfiltriert, wobei sich 4,2 g Aminooxydiphenylaminsulfosäure abschieden, entsprechend 5,7 g Bariumsalz, so dass sich die Gesamtausbeute auf 33,7 g (97 %) belief.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser mit Benutzung von Tierkohle wurde ein reingelbes Salz erhalten. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht (gelbrot), in Alkohol wenig (gelb) löslich. Auf Zusatz von Alkali geht die gelbe Farbe in rotbraun über. In Eisessig und Aceton ist es wenig (gelb), in Aether kaum löslich.

0,3369 g Subst.: 0,1039 g $BaSO_4$.

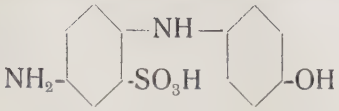
Für $C_{24}H_{18}O_{12}N_4S_2Ba$:

Ber.: Ba 18,15.

Gef.: Ba 18,15.

Alle diese Salze lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe, die allmählich in grün übergeht. Beim Erhitzen wird die Lösung schnell grün, blau und schliesslich violett. Beim Verdünnen schlägt die Farbe in rotbraun um.

p-Amino-p′-oxydiphenylamin-o-sulfosäure.



Die Nitrooxydiphenylaminsulfosäure kann man, ohne dass es nötig wäre, sie aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, der Reduktion mittels Eisenfeile oder Zinkstaub unterwerfen und so zur entsprechenden Aminoverbindung gelangen.

Schon im vorigen Abschnitt wurden Beispiele der Reduktion mit Zinkstaub zwecks Bestimmung der bei der Kondensation erzielten Ausbeute angeführt. Bei Verwendung des gesamten Kondensationsproduktes blieb jedoch die Ausbeute an Aminooxydiphenylaminsulfosäure etwas hinter der an nitrooxydiphenylaminsulfosauren Salzen zurück. Ein Zusatz von Salmiak beschleunigt die Reduktion ganz beträchtlich. Die Beendigung ist sehr deutlich zu erkennen, da die Flüssigkeit schliesslich ganz farblos wird. Lässt man jedoch den Niederschlag von Zinkhydroxyd und überschüssigem Zinkstaub sich absetzen, so färbt sich die Flüssigkeit von der Oberfläche her durch Oxydation bald schwach violett. Um dies zu verhüten, wurden vor dem Einfiltrieren in konzentrierte Salzsäure noch Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür Natriumsulfit oder Natriumbisulfitlösung hinzugefügt. — Von mehreren Versuchen lieferte der folgende die beste Ausbeute.

41,1 g Chlornitrobenzolsulfosäure wurden mit 21,8 p-Aminophenolchlorhydrat, 30 g Kalziumkarbonat und 200 ccm Wasser 22 Stunden gekocht. Danach wurde auf 900 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und portionsweise 40 g Zinkstaub eingetragen. Da nach 5 Minuten langem Kochen nicht vollständige Färbung eintrat, wurden 5 g Salmiak hinzugefügt, wodurch in kurzer Zeit die Lösung vollständig entfärbt wurde. Nachdem zur Reduktionsflüssigkeit noch 25 ccm Bisulfitlösung hinzugefügt waren, wurde sie unter Um-

schütteln in 150 ccm konzentrierte Salzsäure filtriert. Hierbei schied sich die Aminooxydiphenylaminsulfosäure in Form grauer Flocken ab. Nach vollständiger Abkühlung wurde die Sulfosäure von der, durch Luftoxydation dunkelgefärbten Lösung abgesaugt, mit Eiswasser, dem etwas schweflige Säure beigefügt war, gewaschen, gepresst, auf porösem Ton und schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute: 31 g = 74 %.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure wurde die Sulfosäure in schwach grau gefärbten Nadeln erhalten. In heissem Wasser ist sie leicht, in Eisessig und Alkohol wenig, in Aceton und Aether kaum löslich. Die Lösung in verdünntem Alkali bläut sich beim Stehen an der Luft. Gibt man zur farblosen wässrigen Lösung Eisenchlorid, so tritt eine intensiv rotbraune Farbe auf, die allmählich in violett und auf Zusatz von Salzsäure in blau übergeht. Konz. Salzsäure löst geringe Mengen ohne Färbung auf. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam mit schwach violetter Farbe, schneller beim Erwärmen, wobei diese in blau übergeht. Beim Verdünnen entsteht eine rotviolette Lösung.

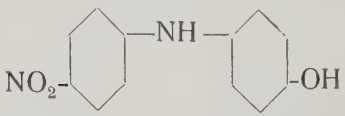
0,1717 g Subst.: 14,2 ccm N bei 759 mm und 11°.

Für $C_{12}H_{12}O_4N_2S$:

Ber.: N 10,02

Gef.: N 9,93

p-Nitro-p'-oxydiphenylamin.



In der p-Nitro-p'-oxydiphenylamin-o-sulfosäure ist unter dem katalytischen Einfluss von Mineralsäuren die Sulfo-

gruppe leicht durch Wasserstoff ersetzbar. Dies kann man durch 6stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 150°,[1] oder durch Aufkochen mit 60prozentiger Schwefelsäure[2] bewirken. So hohe Temperatur ist aber durchaus nicht nötig; sie wirkt sogar schädlich, insofern, als Zersetzungen eintreten und dadurch ein unreines Produkt erhalten wird. Vielmehr genügt es schon, im offenen Gefäss mit 60 %iger Schwefelsäure auf 78—80° zu erhitzen, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

27,5 g reines p-Nitro-p'-oxydiphenylaminsulfosaures Kalium wurden mit 45 ccm Wasser und 60 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade (78°) erwärmt. Die entstandene rotbraune Lösung wurde in 330 ccm Wasser gegossen, wobei sich das Nitrooxydiphenylamin als anfangs gelb-, später rotbrauner Niederschlag abschied. Dieser wurde aufgekocht, nach dem Erkalten abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und, um etwaige Reste von Säure vollständig zu entfernen, mit etwas Natriumbikarbonatlösung verrieben. Nach dem Auswaschen und Trocknen resultierten 11,9 g (65 %) vom Sm. 180°.

In einem andern Versuch erwärmte ich 3,5 g Kaliumsalz mit 7,5 ccm konz. Schwefelsäure und 5,5 ccm Wasser im Wasserbade $^3/_4$ Std. auf 97°. Der beim Eingiessen des Reaktionsgemisches entstandene rotbraune, etwas zusammenbackende Niederschlag ergab, nachdem er vor dem Absaugen noch einmal aufgekocht war, 1,8 g (78 %); Sm. 176—78°.

Nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit Salzsäure gelingt die Abspaltung der Sulfogruppe, wenn man kurze Zeit am Rückflusskühler kocht.

1,9 g Kaliumsalz wurden mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 während 20 Minuten gekocht, wobei es grösstenteils mit rotbrauner Farbe in Lösung ging. Zum Schluss wurde das Reaktionsgemisch in 35 ccm Wasser gegossen. Das hierbei abgeschiedene rotbraune Nitrooxydi-

1. D. R. P. 112180. 2. D. R. P. 117891.

phenylamin (0,8 g = 63 %) schmolz bei 179°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,4 g eines unreineren Produktes gewonnen, sodass die Gesamtausbeute 90 % überstieg.

Etwas umständlicher ist die Darstellung des Nitrooxydiphenylamins durch Abspaltung der Sulfogruppe aus dem Barium- oder Kalziumsalz, da hierbei das unlösliche Sulfat entfernt werden muss.

3,8 g reines Bariumsalz wurden mit 7 ccm konz. Schwefelsäure und 6 ccm Wasser unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs rotbraune, später grünliche Lösung wurde nach $^1/_2$ Stunde in 50 ccm Wasser gegossen, wobei sich 3,4 g abschieden. Dieses Produkt wurde mit einem Gemisch von 10 ccm 33 %iger Natronlauge und 20 ccm Wasser übergossen, die entstandene dunkelrotbraune Lösung vom Bariumsulfat abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine gelbbraune Fällung eintrat. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen blieben 2,1 g (91 %) eines rotbraunen Produktes zurück, das bei 179° schmolz.

Beim Kochen des Bariumsalzes mit Salzsäure betrug die Ausbeute nur 63 % der Theorie.

Mehrere Versuche mit dem bei der Kondensation gewonnenen Rohprodukte ergaben nur geringe Ausbeuten.

Beim Umkristallisieren aus heissem Wasser, in dem das Nitrooxydiphenylamin mässig löslich ist, wurde es in Form glänzender rotbrauner Blättchen erhalten. Aus Toluol, in dem es auch nicht reichlich löslich ist, kristallisieren bräunlichrote Nadeln, die bei 183° schmelzen. In Alkohol ist es schon in der Kälte mit gelbroter Farbe löslich, durch Wasser wird es hieraus gefällt. Aether, Aceton, Eisessig lösen ziemlich leicht, Essigsäureäthylester äusserst leicht. Benzol löst wenig, noch weniger Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer Ligroin. In verdünntem Alkali ist es mit intensiv rotbrauner Farbe löslich, durch Säuren wird es hieraus wieder gefällt. In konz. Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit schwachgrünlicher

Farbe, die bei längerem Stehen in violett, beim Erwärmen in blau und auf Wasserzusatz in gelbbraun übergeht. Wenn man sehr wenig Nitrooxydiphenylamin kalt in konzentrierter Schwefelsäure löst, sodass die Lösung fast farblos ist, und dann Salpetersäure hinzufügt, so wird die Lösung intensiv gelb.

0,1172 g Subst.: 0,2704 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
0,1449 g Subst.: 15,2 ccm N bei 766 mm und 22^0.
Für $C_{12}H_{10}O_3N_2$:
Ber.: C 62,61; H 4,38; N 12,18.
Gef.: C 62,91; H 4,58; N 12,23.

Toluolsulfosäureester des Nitrooxydiphenylamins.

Die Kondensation des Nitrooxydiphenylamins mit Toluolsulfochlorid wurde sowohl bei gewöhnlicher als auch bei Wasserbadtemperatur versucht. Als salzsäurebindende Mittel gelangten Pyridin, Dimethylanilin und verdünnte Natronlauge zur Verwendung, wobei sich die letztere als am geeignetsten erwies. Spuren von Zink begünstigen die Reaktion.

Wenn man das äquimolekulare Gemisch der beiden Komponenten mit Pyridin übergiesst, so bildet sich eine rotbraune Lösung, die sich von selbst erwärmt. Trotzdem die Mengen des angewandten Pyridins und die Dauer des Erhitzens im Wasserbade ($^1/_4$ bis 6 Stunden) mehrfach variiert wurden, war kein befriedigendes Resultat zu erzielen. In einigen Fällen war überhaupt keine Umsetzung erfolgt, in anderen wurden schmierige Massen erhalten, aus denen sich nur wenig eines unreinen Produktes isolieren liess.

Aehnlich verhielt sich Dimethylanilin. Besser fielen die Versuche mit Natronlauge aus.

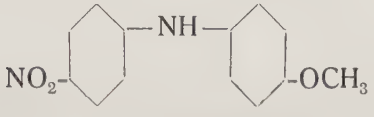
1) 0,2 g Nitrooxydiphenylamin wurden mit 0,2 g Toluosulfochlorid, 0,2 g Wasser und 0,3 g 33 %iger Natronlauge im Wasserbade unter Ersatz des verdampften Wassers erwärmt. Nach 20 Minuten roch das Gemisch noch stark nach Toluolsulfochlorid. Es wurde noch $1^1/_2$ Stunde weiter erwärmt, darauf mit Wasser verdünnt und abfiltriert, wobei 0,2 g (etwas über 50 %) eines gelben Pulvers vom Schmelzpunkt 136—138° zurückblieb.

2) Zu einer Lösung von 2,3 g Nitrooxydiphenylamin in 2 ccm 33 %iger Natronlauge und 5 ccm Wasser wurden 1,9 g Toluolsulfochlorid und Spuren von Zinkstaub hinzugegeben. Beim Erwärmen der dickflüssigen Masse im Wasserbade wurde nach kurzer Zeit an den Wandungen eine Abscheidung gelber Kristalle beobachtet. Nach 1 Stunde wurde das Erhitzen unterbrochen, die beim Filtrieren zurückbleibende gelbe fest zusammenbackende Masse pulverisiert, dreimal mit Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt waren, ausgekocht und schliesslich auf dem Filter mit reinem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abfloss. Ausbeute 3,1 g (82 % d. T.) Sm. 136—138°.

Das Rohprodukt lässt sich aus Benzol, in dem es mit gelber Farbe mässig löslich ist, umkristallisieren. In Wasser ist der Ester kaum löslich, wenig in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, etwas mehr in Benzol, Aether und Chloroform, leicht in Aceton, Essigsäureäthylester, Pyridin, Eisessig, Alkohol, aus den letzteren durch Wasser fällbar. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er auch beim Kochen nicht verändert. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich kalt langsam mit violetter Farbe auf, die beim Erwärmen erst blau, dann rot wird. Durch Verdünnen mit Wasser entsteht eine rote Lösung.

0,2250 g Subst.: 13,7 ccm N bei 757 mm und 12°.
Für $C_{19}H_{16}O_5N_2S$:
Ber.: N 7,29.
Gef.: N 7,26.
Das reine Ester schmolz bei 143°.

p-Nitro-p'-methoxydiphenylamin.



Bei Anwendung von Dimethylsulfat gelingt die Einführung der Methylgruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man braucht zu dem Zweck die alkalische Lösung nur mit dem Reagens durchzuschütteln. Erwärmt man, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, derart, dass die Lösung von selbst weiter kocht.

2,3 g Nitrooxydiphenylamin wurden in einem Gemisch von 1,3 ccm 33%iger Natronlauge und 25 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und mit 1,6 g Dimethylsulfat versetzt. Bei lebhaftem Durchschütteln hellte sich die anfangs tief dunkelrotbraune Lösung auf, es trat geringe Erwärmung ein, und der Methyläther fiel als bräunlichgelbes kristallinisches Pulver aus. Nach $^3/_4$ stündigem Stehen wurden noch 1 ccm Natronlauge und 9 ccm Wasser hinzugefügt und nach einer weiteren Stunde filtriert. Der gelbe Niederschlag wurde mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge, danach mit reinem Wasser gewaschen.

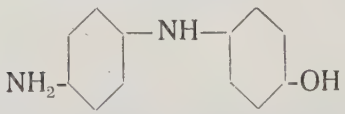
Ausbeute 1,8 g (75% d. T.) Sm. 138—40°.

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol-Wasser und darauf nochmals aus einem Gemisch von Xylol und Ligroin umkristallisiert. Der so gereinigte Aether schmolz bei 151° und bildete braune Nadeln mit stahlblauem Oberflächen-

glanz. In Wasser ist er wenig, in Aether etwas mehr, in Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig leicht löslich, mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

0,1738 g Subst.: 17,2 ccm N bei 756 mm und 16^0.
0,1450 g Subst.: 0,0673 g H_2O und 0,3409 g CO_2.
Für $C_{13}H_{12}O_3N_2$:
Ber.: N 11,47; H 4,96; C 63,93.
Gef.: N 11,62; H 5,19; C 64,12.

p-Amino-p'-oxydiphenylamin.



a) Abspaltung der Sulfogruppe aus der p-Amino-p'oxydiphenylamin-o-sulfosäure.

Die Darstellung des Aminooxydiphenylamins aus seiner Sulfosäure vollzieht sich in ganz ähnlicher Weise wie bei der entsprechenden Nitroverbindung. Der Ersatz der Sulfogruppe in der Aminooxydiphenylaminsulfosäure gegen Wasserstoff gelingt durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Autoklaven auf 150^0,[1] durch Aufkochen mit 60 %iger Schwefelsäure[2] und, wie die folgenden Versuche zeigen, durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure im Wasserbade oder durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler. Jedoch ist eine längere Einwirkungsdauer nötig als bei der p-Nitro-p'-oxydiphenylamin-o-sulfosäure. Dass die Ausbeute und der Reinheitsgrad der nach den beiden ersten Methoden dargestellten Produkte geringer ist als bei den letzteren geht aus Folgendem hervor.

1. D. R. P. 112180.
2. D. R. P. 117891.

1) 4 g Aminooxydiphenylaminsulfosäure wurden mit 1,1 g konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser 6 Stunden im Schiessrohr auf 150° erhitzt. Als nach dem Erkalten geöffnet wurde, zeigte sich nur ein geringer Druck. Unter einer blauen Flüssigkeit befand sich das Sulfat des Aminooxydiphenylamins als blauer Niederschlag, der nach dem Absaugen mit Natriumbikarbonatlösung, unter Hinzufügung von Hydrosulfit, verrieben wurde. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit schweflige Säure enthaltendem Wasser hinterblieben 2,1 g (72 % der Theorie) eines graublauen Produktes, das bei 155° schmolz.

2) 4 g Sulfosäure wurden mit 12 g konzentrierter Schwefelsäure und 8 g Wasser über freier Flamme am Rückflusskühler gekocht. In kurzem hatte sich alles gelöst, nach 5 Minuten färbte sich die Lösung grünlich, als sie $^1/_4$ Stunde gekocht hatte wurde erkalten gelassen und in 50 ccm Wasser gegossen. Hierbei schied sich das Sulfat ab, das, in gleicher Weise wie oben behandelt, dasselbe Resultat ergab.

3) 2,8 g Sulfosäure wurden mit 3,7 ccm Wasser und 6,3 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stunden im Wasserbade (97°) erhitzt. Die anfangs blaue, zum Schluss dunkelbraune Lösung wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, das ausgefallene graue Sulfat abgesaugt und mit Natriumbikarbonatlösung verrieben. Um die Zerlegung zu beschleunigen, wurde dabei gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Es erfolgte eine starke Kohlensäureentwicklung und nach dem Abfiltrieren der violetten Flüssigkeit und Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion hinterblieb ein graues Produkt, das zunächst auf porösem Ton, danach im Dampfschrank getrocknet wurde, wobei es sich durch Oxydation etwas bläute. — Die Ausscheidung des Sulfats durch Verdünnen war vollständig erfolgt, denn beim Neutralisieren des gelbbraunen Filtrats mit Natriumbikarbonat entstand kein Niederschlag mehr. In dem alkalischen Filtrat von der freien Base war jedoch ein geringer Teil des Ausgangsmaterials gelöst, der

sich beim Neutralisieren mit Salzsäure abschied (0,3 g). Ausbeute: 1,7—1,8 g (90 % der angewandten Sulfosäure, nach Abzug der zurückgewonnenen fast 100 % der Theorie). Sm. 159—61°.

Beim Erhitzen der Aminooxydiphenylaminsulfosäure mit konz. Salzsäure im Wasserbade geht die Abspaltung äusserst langsam von statten. Selbst nach $6^1/_2$ stündiger Einwirkung war der Prozess fast gar nicht eingetreten: Aus 1,5 g Sulfosäure wurde etwa 0,1 g Base erhalten. Wesentlich schneller geht er bei etwas höherer Temperatur vor sich.

2,8 g Sulfosäure wurden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19) 3 Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler gekocht. Um die Oxydation zu verhüten, war wenig Zinnchlorür (etwa 0,01 g) hinzugegeben. Aus der dunkelbraunen Lösung schied sich auch beim Erkalten nichts ab. Sie wurde daher mit 30 ccm Wasser verdünnt und direkt mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Der dadurch gefällte schwach bläuliche Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen (das anfangs rötlich, nachher schwach blau hindurchlief), auf porösem Ton im Vakuumexsiccator und schliesslich im Dampfschrank getrocknet. Das Filtrat war durch Spuren von unveränderter Sulfosäure schwach rosa gefärbt. Ausbeute: 1,6 g (80 % d. T.) Sm. 158—60°.

Annähernd dasselbe Resultat ergab ein Versuch, in dem die Bedingungen derart abgeändert waren, dass mit 12 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden im Oelbad auf 120° erhitzt wurde: Aus 2,8 g entstanden 1,4 g (70 % d. T.), Sm. 160—163°.

b) Reduktion des Nitrooxydiphenylamins.

Das Aminooxydiphenylamin entsteht auch durch Reduktion des Nitrooxydiphenylamins mittels Zinkstaub und Salmiak in wässriger oder verdünnt-alkoholischer Lösung.

2,3 g Nitrooxydiphenylamin wurden in ca. 300 ccm

kochenden Wassers (worin sie sich nicht vollständig lösten) solange mit Zinkstaub (2,7 g) und Salmiak (0,3 g) versetzt, bis Entfärbung eintrat. Der aus der heiss filtrierten Lösung sich beim Erkalten abscheidende Niederschlag blieb (nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser, Trocknen auf Ton im Vakuum und schliesslich im Dampfschrank) grau, während sich die Mutterlauge schnell blau färbte. Hieraus ist beim Konzentrieren kein reines Produkt mehr zu gewinnen. Ausbeute: 1,3 g (65 % d. T.) Sm. 158—60°.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, Toluol und Xylol gereinigte Aminooxydiphenylamin zeigte einen Schmelzpunkt von 166°.

0,1552 g Subst.: 18,1 ccm N bei 763 mm und 15°.
0,2030 g Subst.: 0,1101 g H_2O; 0,5342 g CO_2.
Für $C_{12}H_{12}ON_2$:
Ber.: N 14,03; H 6,04; C 71,93.
Gef.: N 13,88; H 6,07; C 71,77.

c) Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol.

Während die Oxydation von p-Aminophenol mit o-Toluidin fast quantitativ ein Indophenol liefert, vollzieht sich dieser Vorgang bei Verwendung von p-Aminophenol und Anilin oder p-Phenylendiamin und Phenol in nicht sehr befriedigender Weise. Die Patentanmeldungen F 17016 und 17052 empfehlen, das Gemisch bei 0°, unter Vermeidung eines Ueberschusses an Oxydationsmittel und Säure zu oxydieren und das gebildete Indophenol möglichst rasch in die Leukoverbindung überzuführen. Als geeignete Oxydationsmittel sind Bleisuperoxyd, Braunstein und Natriumhypochlorit zu nennen. Die Benutzung des letzteren Oxydationsmittels in Gegenwart von Kupfersalzen empfiehlt die Patentanmeldung A 14030. Ich habe nun diese Reaktion unter den verschiedensten Bedingungen, mit Hypochloritlösungen von verschiedenem Alkaligehalt, sowohl bei Eiskühlung (5°) als auch bei

gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) versucht, doch wurde nie mehr als 60 % eines nicht sehr reinen Produktes (Leukoverbindung Sm. 150°) erhalten. Das Indophenol liess sich zwar in einigen Fällen gut isolieren und bildete dann ein dunkelblaues kristallinisches Produkt mit grünlichem Oberflächenglanz, beim Trocknen auf Ton im Exsiccator wurde es jedoch schwarz und lieferte dann bei der Reduktion mit Schwefelnatrium nur wenig Aminooxydiphenylamin.

Die für die Oxydation benötigte Hypochloritlösung wurde in folgender Weise dargestellt.[1] Das aus 32,3 g Kaliumpermanganat und 190 ccm roher Salzsäure entwickelte Chlor wurde in eine durch Eis gekühlte Lösung von 47,5 g Aetznatron in 700 ccm Wasser geleitet. Die Gewichtszunahme betrug 35,5 g. Die Lösung wurde auf 800 ccm verdünnt, so dass also 100 ccm davon 1 g Sauerstoff enthielten.

Als einer von den Versuchen, welche die günstigsten Ergebnisse hatten, sei der folgende angeführt. Zu 192 ccm Hypochloritlösung, der 7,5 ccm einer 10 %igen Kupfersulfatlösung beigefügt waren, gab ich 6,6 g Phenylendiamin (in 300 ccm Wasser gelöst), wobei ein heller, schwach gelblicher Niederschlag entstand. Als hierzu eine Lösung von 6 g Phenol in 60 ccm Wasser floss, trat sofort intensive Blaufärbung auf. Nachdem 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gerührt worden war, liess sich das kristallinisch ausgefallene Indophenol leicht filtrieren. Es wurde mit Wasser ausgewaschen, abgepresst und mit 100 ccm Wasser, worin 15 g Natriumsulfid gelöst waren, aufgenommen. Das Indophenol ging dadurch schon bei gewöhnlicher Temperatur als Leukoverbindung mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Aus der filtrierten Lösung fällte ich das Aminooxydiphenylamin durch Natriumbikarbonat. Da das Produkt noch sehr unrein war, wurde es nach dem Absaugen, noch feucht, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach dem Filtrieren

1. Ber. 35, 2753.

abermals durch Bikarbonat unter Zusatz von schwefliger Säure gefällt. Nach dem Trocknen auf porösem Ton im Exsiccator war das Produkt hellgrau gefärbt. Ausbeute 7,5 g (63 %) Sm. gegen 150°

Nimmt man mehr Hypochlorit als die berechnete Menge, so scheidet sich das Indophenol nicht kristallinisch ab, sondern man erhält nur eine geringe Menge eines schmierigen schwer filtrierbaren Niederschlages. Dasselbe tritt ein, wenn man die berechnete Menge Chlor in die alkalische Lösung der beiden Komponenten leitet.

Es wurde versucht, den gelblichen Niederschlag, der aus Phenylendiamin- und Hypochloritlösung entstand, zu isolieren, jedoch ohne Erfolg. Dabei war das Resultat gleich, ob man bei gewöhnlicher Temperatur oder unter 0°, und ob man mit oder ohne Kupfersulfat arbeitete. Der helle Niederschlag färbte sich nach dem Abfiltrieren schnell braun, er wurde ausgewaschen und auf Ton abgepresst. Beim Trocknen im Exsiccator zersetzte er sich plötzlich unter Rauchentwicklung, wobei ein dunkelbraunes Produkt zurückblieb, aus dem sich durch Auskochen mit Alkohol einige Kristalle gewinnen liessen, die sich als Chinondichlordiimid erwiesen (bei 124° zersetzten sie sich). Beim Durchschütteln der wässrigen Suspension des hellen Niederschlages mit Aether, Benzol und Chloroform wurden farblose Kristalle erhalten, die sich an der Luft schnell schwarz färbten; die aus den Mutterlaugen gewonnenen Kristalle hielten sich bisweilen unverändert und erwiesen sich als reines Chinondichlordiimid. Bei Eiskühlung bleibt die wässrige Suspension des Niederschlages längere Zeit hell, bei gewöhnlicher Temperatur tritt jedoch allmählich, beim Kochen sofort Dunkelfärbung ein. Der feuchte Niederschlag sowohl wie auch sämtliche Lösungen färben die Haut intensiv braun.

Die Indophenoldarstellung wurde auch in der Weise versucht, dass der gelbliche Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Wasser suspendiert und mit

Phenollösung versetzt wurde, wobei sowohl bei Eiskühlung als auch bei gewöhnlicher Temperatur sofort Blaufärbung auftrat. Trotzdem blieb von dem Produkt sehr viel unangegriffen. Als in einem andern Versuch Bikarbonat als Kondensationsmittel hinzugefügt wurde, trat sogar bei Eiskühlung eine lebhafte Reaktion unter Zischen ein, wodurch völlige Zersetzung des Produktes verursacht wurde.

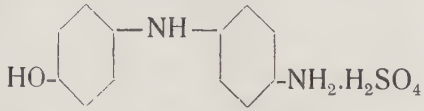
Ich versuchte die Darstellung des Aminooxydiphenylamins auch in der Weise, dass ich das Oxydationsgemisch ohne Filtration direkt mit Schwefelnatrium reduzierte. Die Ausbeuten standen jedoch noch hinter denen des beschriebenen Versuches zurück.

Das aus Wasser umkristallisierte Produkt zeigt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, hat aber sonst die gleichen Eigenschaften wie das durch Abspaltung der Sulfogruppe und das durch Reduktion des Nitrooxydiphenylamins dargestellte.

0,1037 g Subst.: 12,6 ccm N bei 742 mm und 20^0.
Für $C_{12}H_{12}ON_2$:
Ber.: N 14,03.
Gef.: N 13,82.

In heissem Wasser ist das Aminooxydiphenylamin mässig löslich, ebenso in Aether und Benzol. Die Lösungen färben sich bald durch Oxydation violett. Tetrachlorkohlenstoff löst es wenig, Ligroin sehr wenig, Eisessig, Alkohol und Aceton leicht, Essigsäureäthylester sehr leicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte sehr langsam, schnell beim Erwärmen mit blauer Farbe. Beim Verdünnen schlägt diese in violett um. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, wobei infolge von Oxydation zum Indophenol eine intensiv blaue Farbe auftritt. Auch verdünnte Salzsäure löst leicht. Gibt man zu der bläulichen Lösung Eisenchlorid, so wird sie intensiv blau, bald aber violett und nach einigem Stehen fast farblos.

Schwefelsaures Aminooxydiphenylamin.



Schon bei der Abspaltung der Sulfogruppe aus der Aminooxydiphenylaminsulfosäure mittels Schwefelsäure wurde das Sulfat des Aminooxydiphenylamins aus dem Reaktionsgemisch durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Aus der freien Base erhält man es in der Weise, dass man diese in Alkohol löst und mit der berechneten Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei das Sulfat ausfällt. Um die dabei leicht eintretende Bläuung zu vermeiden, setzt man zweckmässig etwas schweflige Säure hinzu.

0,5 g Base wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit etwas mehr als 0,1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach einigem Stehen trat beim Reiben mit einem Glasstab eine graue kristallinische Abscheidung ein (0,6 g d. i. ca. 90 % d. T.). Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz unter Zersetzung bei 247°.

In Wasser ist das Sulfat in der Hitze ziemlich leicht, in Alkohol weniger, in Aether, Benzol und Ligroin nicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit grünlicher Farbe, die allmählich in blau übergeht. Eisessig löst selbst beim Kochen wenig.

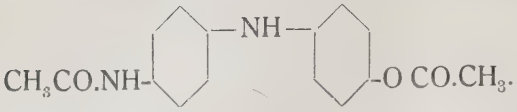
0,1512 g Subst.: $BaSO_4$ 0,1152 g.

Für $C_{12}H_{14}O_5N_2S$:

Ber.: S 10,74.

Gef.: S 10,46.

Acetylierung des Aminooxydiphenylamins.



Wenn mehrere acetylierbare Gruppen im Diphenylaminkomplex vorhanden sind, wird das Imidwasserstoffatom nicht durch den Acetylrest ersetzt, wie auch schon bei dem Diaminodiphenylamin beobachtet wurde.[1] Die Acetylierung ging nicht besonders glatt vor sich. Sie wurde mit Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur mit oder ohne entwässertem Natriumacetat vorgenommen. Bisweilen wurden Spuren von Zinkstaub hinzugefügt, um die Oxydation zu verhindern. Es wurden stets schmierige Massen erhalten, aus denen sich oft nur wenig eines kristallinischen Produktes gewinnen liess. Am besten verlief noch folgender Versuch.

1 g Aminooxydiphenylamin wurde mit 0,1 g entwässertem Natriumacetat und 1 g Essigsäureanhydrid versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und färbt sich dunkel. Nachdem 2 Stunden im Wasserbade erhitzt worden war, blieb eine schmierige schwarze Masse zurück, die beim Aufkochen mit Wasser und Reiben mit einem Glasstab kristallinisch wurde. Der beim Abfiltrieren zurückbleibende Niederschlag wurde mit Wasser und wenig Natronlauge kalt verrieben, wobei sich die überstehende Flüssigkeit rötete. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen im Dampfschrank verblieben 0,9 g eines blauen Produktes (64 % d. T.) vom Sm. 132—3°. Beim Umkristallisieren aus Toluol wurden rosa gefärbte Kristalle vom Sm. 141° erhalten.

In Wasser ist es mässig löslich, beim Erkalten in Form glänzender Blättchen auskristallisierend, in Benzol und Aether wenig, in Ligroin kaum, in Alkohol leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure langsam mit gelber Farbe löslich, die

1. Ber. 28, 2969.

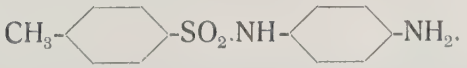
beim Erwärmen über grün in blau und schliesslich in violett übergeht; verdünnt: rote Lösung. Von verdünnter Salzsäure wird es beim Kochen nicht verändert. Verdünnte Natronlauge greift in der Kälte nicht an. Beim Erwärmen tritt allmählich Lösung und Violettfärbung ein, die nach längerem Stehen in rotbraun übergeht.

0,1448 g Subst.: 12,8 ccm N bei 745 mm und 18°.
Für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:
Ber.: N 9,89.
Gef.: N 10,16.

Toluolsulfaminooxydiphenylamin.

Versuche, das Aminooxydiphenylamin mit Toluolsulfochlorid zu kondensieren, führten zu keiner einheitlichen kristallinischen Verbindung, wahrscheinlich, weil ausser der Aminogruppe auch teilweise die Hydroxylgruppe angegriffen wird. Dagegen gelangt man zum Ziel, wenn man einen Umweg einschlägt unter Benutzung von

Toluolsulf-p-Phenylendiamin.



Diese Verbindung wurde durch Kondensation von p-Nitranilin mit p-Toluolsulfochlorid und Reduktion des so gebildeten Toluolsulf-p-nitranilins dargestellt.

Morgan und Mickle thwait, von denen beide Verbindungen zuerst erhalten wurden, vollzogen die Konden-

sation in Toluol oder Pyridin und die Reduktion mit Eisenfeilen und Essigsäure.[1] Ich verwendete als Lösungs- und Kondensationsmittel Diäthylanilin und führte die Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung aus.

6,1 g p-Nitranilin wurden mit 9,5 g p-Toluolsulfochlorid und 14,9 g Diäthylanilin 2 Stunden auf dem Wasserbade und schliesslich noch $^1/_2$ Stunde im Oelbad auf 120° erhitzt. Danach wurde die dickflüssige grünschwarze Masse mit ca. 150 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, die zusammengebackenen Teile zerrieben und nochmals mit Wasser und wenig Salzsäure ausgekocht. Das erhaltene Produkt war schwach grünlichgelb gefärbt und schmolz bei 189—90°. Ausbeute: 12,8 g (93 % der Theorie).

11,7 g des letzten Produktes wurden mit 30 ccm 33%iger Natronlauge und 250 ccm Wasser gekocht, wobei es sich mit brauner Farbe löste. Darauf wurde portionsweise Zink und Natronlauge hinzugefügt, so dass die Lösung immer stark alkalisch blieb, und tüchtig gekocht, bis schliesslich Entfärbung eintrat. Nach dem Absaugen vom Zinkschlamm wurde das farblose Filtrat mit Eisessig angesäuert, wobei sich das Toluolsulf-p-phenylendiamin als farbloser Kristallbrei ausschied. Ausbeute: 9,6 g (91 % der Theorie). Sm. 184—6°.

Beim Umkristallisieren aus Benzol wurden feine farblose Nädelchen erhalten, die bei 185—6° schmolzen. Schmelzpunkte und Eigenschaften beider Verbindungen waren mit den von den anderen Autoren angegebenen identisch.

Oxydation von Toluolsulf-p-phenylendiamin und Phenol.

Wenn man durch eine alkalische Lösung von Phenol und Toluolsulfphenylendiamin in Gegenwart von Kupfersulfat

---

1. J. Chem. Soc. London 87, 1303.

einen lebhaften Luftstrom leitet, so tritt sehr schnell eine intensive Blaufärbung ein. Trotzdem war selbst bei 4 stündiger Einwirkungsdauer der grösste Teil des Ausgangsmaterials unverändert geblieben. Dagegen gelingt die Oxydation auch bei Abwesenheit von Kupfersalzen schon durch $^1/_1$-stündige Einwirkung der berechneten Menge Natriumhypochloritlösung. Das in dem alkalischen Medium mit blauer Farbe gelöste Indophenol wurde durch Bikarbonat als rotbraune krystallinische Masse gefällt, die sich jedoch selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bald dunkel färbte. Dagegen erwies sich das Produkt beständig, als es unmittelbar nach dem Absaugen aus Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert oder mit verdünnter Essigsäure verrieben wurde.

13,1 g Toluolsulfphenylendiamin wurden in 250 ccm Wasser und 50 ccm Normalnatronlauge in der Siedehitze gelöst, mit Eis gekühlt, dann mit 5 g Phenol, in 100 ccm Wasser gelöst, verrührt, wodurch das Toluolsulfphenylendiamin wieder als fein verteilter Niederschlag ausfiel. Hierzu gab man unter kräftigem Rühren, ebenfalls bei Eiskühlung 160 ccm Hypochloritlösung, die in schon früher angegebener Weise bereitet worden war. Es trat sofort intensive Blaufärbung ein, und der Niederschlag verschwand. Als $^1/_4$ Stunde gerührt worden war, wurde das Indophenol durch Bikarbonat in Gestalt kristallinischer rotbrauner Massen gefällt, nach dem Absaugen mit verdünnter Essigsäure verrieben, wieder filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Es resultierten 15,4 g (89 %) eines rotbraunen bei 150° schmelzenden Produktes.

Beim Umkristallisieren aus Toluol, in dem es mit rotbrauner Farbe ziemlich leicht löslich ist, blieb eine geringe Menge eines braunen Produktes ungelöst, das gegen 250° schmolz. Aus einer Mischung von Toluol und Ligroin wurden bei grosser Verdünnung und langsamer Kristallisation schöne glänzende rotbraune Nadeln erhalten. Das reine Produkt schmolz bei 153—4°. In Wasser ist es etwas, in Alkohol,

Aether und Aceton leicht, in Benzol mässig, in Ligroin wenig löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort mit intensiv blauer Farbe; beim Verdünnen geht die Farbe in violett über. In 33%iger Natronlauge löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur spärlich, beim Kochen mit rotbrauner Farbe. Gibt man zu dieser Lösung Wasser, so schlägt die Farbe in Blau um; verdünnte Natronlauge löst es schon in der Kälte mit intensiv blauer Farbe.

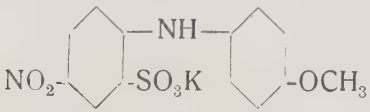
0,1622 g Subst.: 11,4 ccm N bei 747 mm und 19°.
0,1266 g Subst.: CO_2 0,3009 g; H_2O 0,0534 g.
Für $C_{19}H_{16}O_3N_2S$:
Ber.: N 7,95; C 64,77; H 4,55.
Gef.: N 8,08; C 64,80; H 4,72.

Zur Leukoverbindung gelangt man durch Reduktion des Indophenols in alkalischer Lösung mittels Natriumsulfid oder Natriumhydrosulfit. Aus der entfärbten (gelbbraunen) Lösung kann man sie dann durch Bikarbonat oder auch Essigsäure fällen. Die Ausbeute überstieg in den günstigsten Fällen 90%. Das gelbbraune Produkt schmolz gegen 70°, nach dem Umkristallisieren aus Benzol dagegen erst bei 122°. (Alle Derivate des Tolualsufanilides besitzen, wenn sie geringe Mengen Wasser enthalten, ausserodentlich niedere Schmelzpunkte.)

Das reine Toluolsulfaminooxydiphenylamin ist farblos, rötet sich jedoch beim Stehen an der Luft ein wenig. In heissem Wasser ist es etwas, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Benzol ziemlich, in Ligroin kaum löslich. Konz. Schwefelsäure nimmt es schon bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe auf. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht, wobei es sich durch Luftoxydation sofort intensiv blau färbt. Verdünnte Salzsäure gibt eine farblose Lösung.

0,1155 g Subst.: 0,2713 g CO_2; 0,0550 g H_2O.
Für $C_{19}H_{18}O_3N_2S$:
Ber.: C 64,40; H 5,08.
Gef.: C 64,06; H 5,33.

p-Nitro-p'-methoxydiphenylamin-o-sulfosaures Kalium.



In ähnlicher Weise wie mit dem p-Aminophenol lässt sich die p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit dem p-Anisidin kondensieren. Da die letztere Verbindung nicht so oxydabel ist wie die erstere, so ist das Rohprodukt in diesem Falle bei gleich guter Ausbeute bedeutend reiner.

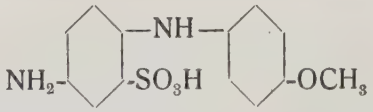
41,2 g Nitrochlorbenzolsulfosäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 10,6 g Pottasche auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Kohlensäureentwickelung gab man 23,0 g p-Anisidin und 12,5 g Kalziumkarbonat hinzu. Darauf wurde 21 Stunden gekocht und schliesslich von der unverbrauchten Kreide abfiltriert. Aus dem rotbraunen Filtrat kristallisierte selbst bei mehrstündigem Stehen nichts aus. Erst bei kräftigem Schütteln begann die Ausscheidung und als die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, war sie fast vollständig zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Nach dem Absaugen, Trocknen auf Ton und schliesslich im Dampfschrank wurden 27,8 g (51 %) eines grünlich-gelben Produktes erhalten, das nur eine schwache Chlorreaktion zeigte. Durch Auswaschen der unverbrauchten Kreide, Konzentrieren der Mutterlauge und Fällen mit Chlorkalium wurden noch 18,7 g gewonnen, so dass die Gesamtausbeute 46,5 g (86 %) betrug.

Das aus Wasser umkristallisierte gelbe Salz erwies sich als chlorfrei. In Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig ist

es mit gelber Farbe ziemlich leicht, in Aether kaum löslich. Gibt man zu der wässrigen Lösung Alkali, so geht die gelbe Farbe in rotbraun über. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit grünlich gelber Farbe auf, die beim Erwärmen in grün, blau und schliesslich violett übergeht. Beim Verdünnen der kalten Lösung tritt eine gelbe, der nach dem Erhitzen erkalteten Lösung eine weinrote Farbe auf.

0,1711 g Subst.: 0,0412 g K_2SO_4.
Für $C_{13}H_{11}O_6SK$:
Ber.: K 10,80.
Gef.: K 10,81.

p-Amino-p′-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure.



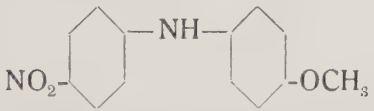
Durch Reduktion der p-Nitro-p′-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure mittels Zinkstaub gelangt man zur entsprechenden Aminoverbindung.

41,2 g p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure werden mit 23,0 g p-Anisidin, 25 g Kalziumkarbonat und 200 ccm Wasser 24 Stunden gekocht. Darauf unterwirft man die Lösung, ohne das Kondensationsprodukt zu isolieren, der Reduktion. Zu dem Zweck wurde auf 500 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, 6 g Salmiak und portionsweise 40 g Zinkstaub eingetragen, wobei die ursprüngliche rotbraune Farbe verschwand. Nach beendeter Reduktion gab ich noch 15 g Natriumsulfit, in Wasser gelöst, hinzu und filtrierte in 75 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. Sofort trat eine starke hellgraue, flokkige Ausscheidung ein, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser gewaschen wurde, bis dieses farblos ablief. Das Filtrat war gelbbraun. Ausbeute 36 g (82 %).

Die Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure stellt nach dem Umkristallisieren aus Wasser fast farblose, schwach graue Nadeln dar. In Wasser ist sie mässig, in Alkohol schwer, in Aether und Aceton kaum löslich. In verdünntem Alkali löst sie sich leicht. Beim Stehen an der Luft färbt sich die wässrige und noch mehr die alkalische Lösung rötlich. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung tritt intensive Blaufärbung ein. Eisessig löst selbst beim Kochen wenig, konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in blau übergeht.

0,1910 g Subst.: 15,3 ccm N bei 19° und 763 mm.
Für $C_{13}H_{14}O_4N_2S$:
Ber.: N 9,52.
Gef.: N 9,40.

p-Nitro-p'-methoxydiphenylamin.



Die schon früher durch Methylierung des Nitrooxydiphenylamins dargestellte Verbindung erhält man besser aus der Nitromethoxydiphenylaminsulfosäure. Die Abspaltung der Sulfogruppe gelingt in diesem Falle, wenn man kurze Zeit mit Salzsäure kocht. Das hierdurch in guter Ausbeute gewonnene Produkt ist sehr rein.

1,8 g nitromethoxydiphenylaminsulfosaures Kalium wurden mit 8ccm 20%-iger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Aus der zunächst gebildeten rotbraunen Lösung schied sich bald ein rotbraunes Oel ab, das nach einigem Kochen kristallisch erstarrte. Nach $^1/_2$ Stunde wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt, aufgekocht und nach dem Erkalten ab-

gesaugt. Das gelbbraune Produkt schmolz bei 149° und war in verdünnter Natronlauge unlöslich.

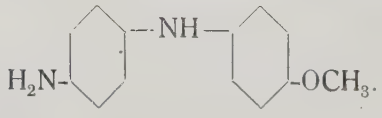
Ausbeute: 0,9 g (75 % des angewandten Kaliumsalzes). Auch bei dreistündigem Kochen mit 10 ccm Salzsäure erhielt ich dieselbe Ausbeute. Aus der Mutterlauge wurden 0,3 g gelbe Kristalle gewonnen, die auch bei längerem Kochen kein Nitromethoxydiphenylamin mehr gaben. Bringt man diese Menge in Abzug von dem angewandten Kaliumsalz, so beträgt die Ausbeute 90 % der Theorie.

Das so erhaltene Produkt erwies sich seinen sämtlichen Eigenschaften nach als identisch mit dem früher durch Methylierung dargestellten. Beim Umkristallisieren aus Xylol wurden braune Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz erhalten, die bei 151° schmolzen.

0,1983 g Subst.: 19,0 ccm N bei 17° und 761 mm.
Für $C_{13}H_{12}O_3N_2$:
Ber.: N 11,47.
Gef.: N 11,29.

Durch Kochen des nitromethoxydiphenylaminsulfosauren Kaliums mit 60 %-iger Schwefelsäure wurden rotbraune Kristalle erhalten, die gegen 170° schmolzen und sich in Alkali zum grössten Teil lösten. Es wird also in diesem Falle auch die Methylgruppe abgespalten und Nitrooxydiphenylamin gebildet.

p-Amino-p'-methoxydiphenylamin.



Bei Reduktion des Benzolazoanisols erhielten Jacobson und Jaenicke neben anderen Verbindungen eine in

farblosen Nadeln kristallisierende, bei 102° schmelzende Base, der sie obige Konstitution zuerkannten.[1] Zu der gleichen Verbindung gelangte ich durch Abspaltung der Sulfogruppe aus der p-Amino-p'-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure und auch durch Reduktion des p-Nitro-p'methoxydiphenylamins. Letztere wurde mittels Zinkstaub und Salmiak in wässrig-alkoholischer Lösung ausgeführt. Hierbei entstanden farblose Nadeln, die bei 101° schmolzen.

Um die Abspaltung der Sulfogruppe zu bewirken, ist ein längeres Erhitzen mit Salzsäure am Rückflusskühler über freier Flamme oder besser im Oelbade auf ca. 150° erforderlich. Bei dreistündigem gelinden Sieden über freier Flamme war die Reaktion fast nicht eingetreten, bei zwölfstündigem Erhitzen im Oelbad auf 150° jedoch ziemlich vollständig verlaufen.

2,9 g p-Amino-p'-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure wurden mit 15 ccm reiner 20%-iger Salzsäure 12 Stunden im Oelbade auf 150° erhitzt. Gleich zu Beginn waren 0,3 g Zinnchlorür hinzugefügt worden, da andernfalls durch Oxydation leicht ein sehr dunkel gefärbtes Produkt entsteht. Als die Reaktion unterbrochen wurde, war alles bis auf geringe Reste gelöst. Nachdem mit 30 ccm Wasser verdünnt und filtriert worden war, wurde die Lösung in ein Gemisch von 15 ccm 33%-iger Natronlauge und 15 ccm Wasser gegossen, worin etwas Hydrosulfit gelöst war. Die über dem farblosen Niederschlag befindliche Flüssigkeit, die sich ohne Hydrosulfit infolge geringer Abspaltung der Methylgruppe intensiv violett färbte, blieb hellgelb. Nach dem Absaugen wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge, der etwas Hydrosulfit hinzugefügt war, und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Das Produkt blieb beim Trocknen im Exsiccator und Dampfschrank farblos und schmolz bei 101°. Ausbeute: 1,7 g (81%). Das aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisierte schmolz bei 101—101,5°.

---

1. Ber. 29, 2684.

In Wasser ist es mässig, in Alkohol leicht, in Ligroin wenig löslich. Eisessig löst leicht mit bläulicher Farbe, konz. Schwefelsäure gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine blaue Lösung, die beim Verdünnen nicht verändert wird. Verdünnte Natronlauge greift nicht an. Verdünnte Salzsäure löst leicht; gibt man hierzu Eisenchlorid, so tritt Blaufärbung auf, die bald über rotgelb in hellgelb übergeht.

0,1757 g Subst.: 19,4 ccm N bei 16° und 748 mm.
0,1147 g Subst.: CO_2 0,3060 g; H_2O 0,0685 g.
Für $C_{13}H_{14}ON_2$:
Ber.: N 13,08; C 72,83; H 6,59.
Gef.: N 12,83; C 72,76; H 6,68.

p-Nitro-o'-methoxydiphenylamin-o-sulfosaures Kalium.

Weniger leicht als mit dem p-Anisidin gelingt die Kondensation von Nitrochlorbenzolsulfosäure mit o-Anisidin. Nach zwanzigstündigem Kochen in wässriger Lösung mit Kalziumkarbonat war der Umsatz nur zu wenig mehr als 10% erfolgt, wie aus Folgendem hervorgeht.

41,2 g Nitrochlorbenzolsulfosäure wurden mit 23,0 g o-Anisidin und 25 g Kalziumkarbonat in 160 ccm Wasser 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Durch Aussalzen mit Chlorkalium erhielt ich 44 g eines hellgelben Salzes, das auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser stark chlorhaltig war. Um die Menge des gebildeten Diphenylaminderivates zu bestimmen, wurde das gesamte Produkt in der schon früher mehrmals beschriebenen Weise mittels Zinkstaub und Salmiak reduziert. Hierbei resultierten 5,3 g

p-Amino-o'-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure d. i. eine Ausbeute von 12 % der Theorie.

In ziemlich guter Ausbeute geht dagegen die Kondensation bei höherer Temperatur vor sich. 20,5 g Nitrochlorbenzolsulfosäure wurden mit 26 ccm o-Anisidin, 10 g Kalziumkarbonat und 26 ccm Glyzerin 5½ Stunden im Oelbad auf 175—85° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte man die dunkelrotbraune dickflüssige Masse mit ca. 250 ccm Wasser und fügte 17,3 g Pottasche hinzu. Darauf wurde das überschüssige Anisidin mit Wasserdampf überdestilliert, wobei 17 g zurückgewonnen wurden. Der Destillationsrückstand liess nach dem Abfiltrieren und Abkühlen einen starken gelbbraunen Kristallbrei ausfallen. (10 g = 59 %). Aus der Mutterlauge konnte durch Konzentrieren und Ausfällen mit Chlorkalium noch eine geringe Menge des Kaliumsalzes (5,5 g) gewonnen werden. Ausbeute: 21,5 g (97 %). Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erwies sich das Salz als chlorfrei und war bräunlich gelb gefärbt.

In Wasser und Eisessig ist es leicht, in Alkohol und Aceton mässig, in Aether wenig löslich. Kalte konz. Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf, die beim Erhitzen nicht verändert wird und durch Wasserzusatz in braungelb übergeht.

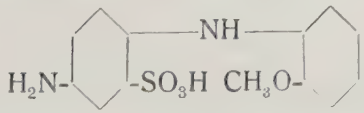
0,1577 g Subst.: 0,0372 g K_2SO_4.

Für $C_{13}H_{11}O_6N_2SK$:

Ber.: K 10,80.

Gef.: K 10,59.

p-Amino-o'-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure.

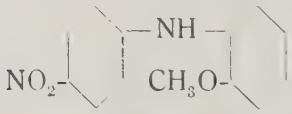


Die Entstehungsweise dieser Verbindung ist schon im

vorigen Abschnitt geschildert worden. Ihre Eigenschaften ähneln denen der früher beschriebenen Aminosulfosäuren. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht, in Alkohol mässig, in Eisessig wenig, in Aether kaum löslich. Kalte konz. Schwefelsäure löst sie allmählich mit blauer Farbe, die beim Verdünnen nicht verändert wird. Verdünnte Natronlauge nimmt sie leicht auf. Beim Stehen an der Luft rötet sich die Lösung schwach. In konz. Salzsäure ist sie schon in der Kälte etwas löslich; gibt man hierzu Eisenchlorid, so zeigt sich nur Gelbfärbung, verdünnt man jedoch, so tritt eine intensive Blaufärbung ein. Auch in der wässrigen und alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine blaue Farbe.

0,1516 g Subst.: 11,8 ccm N bei 19° und 766 mm.
Für $C_{13}H_{14}O_4N_2S$:
Ber.: N 9,53.
Gef.: N 9,17.

p-Nitro-o'-methoxydiphenylamin.



In dem p-Nitro-o'-methoxydiphenylamin-o-sulfosauren Kalium lässt sich die Sulfogruppe, ähnlich wie in den früher dargestellten analogen Verbindungen, durch Wasserstoff ersetzen, am besten durch Kochen mit Salzsäure. — Ich kochte 3,6 g Kaliumsalz mit 15 ccm verdünnter Salzsäure, wobei eine rotbraune Lösung entstand. Nach ca. 10 Minuten hellte sich die Flüssigkeit auf, gleichzeitig begann die Ausscheidung eines dunklen Oels. Als das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde gekocht hatte, wurde es mit 20 ccm Wasser verdünnt. Hierbei erstarrte das Oel kristallinisch. Das braune Produkt schmolz gegen 100° und wog 2,2 g (92 %).

Beim Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin wurden braungelbe Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz erhalten, die bei 110—111° schmolzen. Wasser, Ligroin, Aether lösen es wenig; Aceton, Benzol, Alkohol, Eisessig leicht mit gelber Farbe. Die beiden letzten Lösungen geben beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Fällung. Konz. Schwefelsäure nimmt es in der Kälte allmählich mit blauer Farbe auf und gibt beim Verdünnen einen gelben Niederschlag.

0,1495 g Subst.: 14,6 ccm N bei 21° 761 mm.

Für $C_{13}H_{12}O_3N_2$:

Ber.: N 11,47.

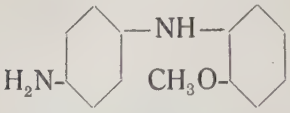
Gef.: N 11,35.

Auch durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumsalzes mit starker Schwefelsäure bis zu beginnendem Sieden kann man den Methyläther erhalten.

0,9 g Kaliumsalz wurden mit 6,3 g konzentrierter Schwefelsäure u. 3,7 g Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade und, da es hierbei nicht in Lösung ging, weiter über freier Flamme erhitzt. Es bildete sich zunächst eine rotbraune Lösung. Gegen 140° begann die Ausscheidung des Oels. Als bei 147° das Sieden begann, wurde abgekühlt und mit 10 ccm Wasser verdünnt. Es resultierten 0,4 g (ca. 66%) eines rotbraunen gegen 105° schmelzenden Produktes.

Erhitzt man mit 60%iger Schwefelsäure längere Zeit zum Sieden, so schlägt die Farbe der erst rotbraunen und dann heller gewordenen Lösung in grünblau um. Beim Verdünnen erhält man hieraus über 200° schmelzende Produkte. Wahrscheinlich tritt Abspaltung der Methylgruppe und Ringschluss zum Phenoxazinkern ein. Es gelang jedoch nicht, aus dem Produkt eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

p-Amino-o′-methoxydiphenylamin.



Wie aus den früheren Aminosulfosäuren lässt sich auch aus der p-Amino-o′-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure die Sulfogruppe durch Kochen mit Salzsäure abspalten, wobei wieder das Aminoderivat eine längere Einwirkung erfordert als die entsprechende Nitroverbindung.

Ich erhitzte 1,5 g Sulfosäure mit 10 ccm 20 %-iger Salzsäure und einer Spur Zinnchlorür 7 Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler. Darauf wurde die rotbraune Lösung mit 10 ccm Wasser verdünnt und in ein Gemisch von 9 ccm 33 %-iger Natronlauge und 9 ccm Wasser, worin etwas Hydrosulfit gelöst war, gegossen. Hierbei entstand eine heligraue Fällung 0,6 g (55 %), Sm. 75°. Das alkalische Filtrat war gelb und färbte sich nach einigem Stehen an der Luft violett und schliesslich bräunlich.

Auch durch Reduktion des p-Nitro-o′-methoxydiphenylamins lässt sich die Aminoverbindung vorteilhaft gewinnen.

1,2 g der Nitroverbindung wurden in 14 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser am Rückflusskühler gelöst und darauf mit Salmiak (0,1 g) und Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt. Nach dem Absaugen und mehrmaligen Auswaschen des Zinkhydroxyds mit siedendem Alkohol fügte man zum Filtrat etwas Hydrosulfit und destillierte die Hauptmenge des Alkohols ab. Nach dem Abkühlen trat Abscheidung eines weissen Produktes ein, das abgesaugt, und im Exsiccator auf Ton getrocknet wurde, wobei es sich etwas bläulich grau färbte. Ausbeute: 0,9 g (84 %), Sm. 78—80°.

Beim Umkristallisieren aus Ligroin wurden schöne schwach rötliche Nadeln erhalten, die bei 80° schmolzen.

In heissem Wasser ist das p-Amino-o′-methoxydiphenyl-

amin verhältnismässig leicht, in Benzol mässig, in Ligroin wenig, in Eisessig, Alkohol und Aether leicht löslich. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf. Verdünnte Salzsäure gibt eine farblose Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid sofort blau wird.

0,1202 g Subst.: 13,2 ccm N bei 18° und 771 mm.

Für $C_{13}H_{14}ON_2$:
Ber.: N 13,08.
Gef.: N 13,07.

Die vorliegende Arbeit wurde im technisch-chemischen Laboratorium des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Witt an der Kgl. Technischen Hochschule Charlottenburg, auf Anregung des Herrn Prof Dr. F. Ullmann, von Weihnachten 1906 bis Ostern 1908 ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Ullmann für das grosse Interesse, das er meiner Arbeit zugewendet, und für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich unterstützte, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 13. Januar 1884 wurde ich, Karl Jüngel, evangelischer Konfession, als Sohn des Mühlenbesitzers Hermann Jüngel zu Telz (Mark) geboren. Anfangs besuchte ich die Stadtschule zu Mittenwalde und später die Friedrichs-Werdersche Oberrealschule zu Berlin, die ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Ich studierte an den Universitäten zu Berlin, Freiburg (Baden), München, Jena und an der Technischen Hochschule zu Berlin, wo ich Ostern 1906 das Verbandsexamen bestand. Die Promotionsprüfung legte ich am 23. Juli 1908 ab.

Neben chemischen und technologischen Vorlesungen und Uebungen hörte ich namentlich physikalische, mineralogische, mathematische und philosophische Vorlesungen und zwar bei den folgenden Herren Professoren: Landolt, van 't Hoff, Gattermann, Fromm, Bayer, Knorr, Wolff, Erdmann, Liebermann, Wolffenstein, Wichelhaus, Witt, Ullmann, Warburg, Rubens, Schwarz, Knoblauch, Pringsheim, Weinstein, Münch, Döring, Lasson, Cohn, Lüroth, Groth, Graetz, Winkelmann und Petzold.

Allen diesen Herren fühle ich mich zu dauerndem Dank verpflichtet.